

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/096876 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 283/12, C08G 77/34 (74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005345
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 14 日 (14.04.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LI, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-123751 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三枝 一範 (SAE-GUSA, Kazunori) [JP/JP]; 〒6540035 兵庫県神戸市須磨区中島町 2-5-19-302 Hyogo (JP). 吉見 智之 (YOSHIMI, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒6750163 兵庫県加古郡播磨町古宮 373-2 Hyogo (JP). 刀禰 宏志 (TONE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒856404 兵庫県明石市二見町東二見 856-404 Hyogo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYORGANOSILOXANE-CONTAINING RESIN

(54) 発明の名称: ポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法

(57) Abstract: A novel method for producing a polyorganosiloxane-containing resin accompanied by reduction of a volatile siloxane is disclosed. The method for producing a polyorganosiloxane-containing resin is characterized by heat-stripping of a polyorganosiloxane-containing resin which is in the form of slurry.

(57) 要約: 本発明は、揮発性シロキサンを低減することを伴うポリオルガノシロキサン含有樹脂の新しい製造方法を提供することを課題とし、ポリオルガノシロキサン含有樹脂を製造するに際して、スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリッピングすることを特徴とする。



WO 2004/096876 A1

明細書

ポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法

5 技術分野

本発明はポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法、前記製造方法により得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂及び前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤に関する。さらには、前記ポリオルガノシロキサンの製造方法において留去される揮発性シロキサンの分離方法に関する。

10

背景技術

ポリオルガノシロキサンもしくはポリオルガノシロキサン含有樹脂は、ポリオルガノシロキサン成分の優れた低温特性にもとづく物理特性やその特異な反応等を活かすことにより耐衝撃性改良・熱可塑性樹脂の難燃化をはじめ、塗料・コーティングなど様々な用途で利用されている。

15

さらに環境上への配慮と安全性、さらに粘度・伝熱効率に代表される取扱性の観点から、水性媒体中に分散させた形でポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造・貯蔵・取り扱いができることへの要望は大きく、大きな市場を形成している。

20

水性媒体中にポリオルガノシロキサンを微分散させたエマルジョンを製造する方法としては、酸性もしくは塩基性条件下で環状シロキサンやアルコキシシランなどを乳化重合する方法が一般的に知られている（米国特許第2891920号明細書など）。この反応はシラノール（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）からシロキサン結合（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ）を形成する重縮合と加水分解による解重合反応との平衡反応であるため、特に水性媒体存在下では、重合終了すなわち平衡到達時において低分子量の揮発性シロキサンが生成する。この揮発性シロキサンはさらにビニル系単量体の重合を行ったとしても顕著には減少しない。よってこの揮発性シロキサンは、ポリオルガノシロキサンまたはその含有樹脂を例えば塩凝固・脱水・乾燥することにより、またはスプレー乾燥によりエマルジョン等から単離し、または塗布、

25

コーティング等を行って水性媒体を除去する際に、排気ガスとして水性媒体とともに大気中に散逸するために、原料として無駄になるばかりでなく、塗膜等の性能に悪影響を与える場合があった。そのため、揮発性シロキサンを低減させたエマルジョンを得る多くの研究が実施されている。

- 5 (変性) シリコーンオイルまたはシロキサンオリゴマーを出発原料として溶剤抽出する(特開平07-330905号)、または減圧加熱する(特開平07-278473号)、亜臨界または超臨界二酸化炭素抽出する(特開平06-107796号)などにより低分子量シロキサンを除去した後、機械的方法により高压剪断下強制的に水性媒体中に微分散させてエマルジョンを製造することは容易
- 10 に考えられる。また、それをさらに縮合反応させた後中和して重合/解重合の反応を停止する方法も公知である(特開2001-288269号、特開平11-222554号)。これらの方法で得られるポリオルガノシロキサンのエマルジョンは低分子量の揮発性シロキサンをわずかしかな含まないが、エマルジョンの安定性が悪く長時間貯蔵するとポリオルガノシロキサンと水性媒体が分離するなどの問題が発生する場合があった。
- 15

また得られたエマルジョンの粒子径分布が広く、後に続くポリオルガノシロキサン含有樹脂を製造する際のグラフト変性反応が均質に行えないなどの問題があった。

- 20 長期貯蔵においても安定性を損なわずポリオルガノシロキサンの分離を伴わないポリオルガノシロキサンエマルジョンを得る方法、すなわちノニオン界面活性剤・イオン性界面活性剤・重合触媒存在下で環状オルガノシロキサンを乳化重合する方法において、揮発性シロキサンが低減される例が示されている(欧州特許第459500号)。しかしながらすべてにわたって揮発性シロキサンが減少しているわけではない。さらに3官能以上の多官能性シランをゲル分率を制御しながら併用する方法においても同様の例が示されている(米国特許第5661215号)。これはシロキサン骨格への架橋構造導入により揮発性シロキサンの生成確率を低減せしめたことに起因すると推測されるが、得られるポリオルガノシロキサンのゲル分率を制御するとはいえ、最終的に得られるポリオルガノシロキ
- 25

サン含有樹脂もしくはその組成物から得られる成形体がもろくなり、十分な機械的強度を発現できない場合があった。

揮発性シロキサンを低減したエマルジョンを得る別の方法として、加熱ストリッピングを行う方法が開示されている（米国特許第4600436号）。しかしながらバッチ法によるこの方法では、揮発性シロキサンは低減されるが、エマルジョン中のポリマーの粘度すなわち分子量が低下してしまうことが特開2002-249582号において示されている。

特開2002-249582号に記載の発明は、分子量低下の問題を同時に解決する手段を提供するもので、ポリオルガノシロキサンのエマルジョンを連続流通装置中にストリッピングガスとともに連続的に流通させることで短時間に加熱ストリッピングを済ませる技術である。しかしながら、この方法では連続ストリッピングのための専用装置が必要となる。

連続ストリッピングの専用装置を必要とせず、バッチ法ストリッピングでありながらポリオルガノシロキサンの分子量低下の問題を解決する方法が特開2002-284877号に示されている。この技術では、環状シロキサンなどの低分子量シロキサンを重合触媒存在下懸濁重合してエマルジョンを得、重合触媒を中和した後、バッチ法ストリッピングにより揮発性シロキサン量を低減し、再度重合触媒を追加して縮合反応を再開し、さらに中和する方法が示されている。この方法では重合触媒の追加と中和の操作を繰り返すため操作が煩雑になり、生産性の観点から改良が望まれている。

別の方法として、ポリオルガノシロキサンのラテックスにケイ藻土を添加・攪拌して低分子量シロキサンを吸着させた後濾過して除去する方法が開示されている（米国特許第5922108号）。この方法では低分子量シロキサンを吸着したケイ藻土の処理方法を確保する必要があった。

上記した従来の技術はいずれも揮発性の低分子量シロキサンを低減する効果を有するものであるが、ポリオルガノシロキサンまたはその含有樹脂をエマルジョンの形態で扱う必要があり、別の形態、すなわちそれらのスラリー形態で揮発性シロキサンを低減する方法は開示していない。

例えば、ポリオルガノシロキサン含有樹脂製造時に発生した排気ガスなど、揮発性シロキサンとペンタンなどの炭化水素を含む流体をケイ藻土（F o i l）を充填したカラムに通して揮発性シロキサンと炭化水素を吸着させ、次いで乾燥空気により炭化水素のみを脱着させ、その後に水蒸気・水等で揮発性シロキサンを脱着させて回収し、カラム中のケイ藻土をさらに乾燥させてリサイクルする方法が米国特許第 5 9 2 2 1 0 8 号に記載されている。この方法は炭化水素と揮発性シロキサンをも分離できる点で優れている。一方で専用設備が必要となり、また工業的に用いるには設備が大型化するといった課題があり、最終的に揮発性シロキサンと水性媒体を分離する設備が別途必要になる。本発明が取扱おうとする、炭化水素を溶剤などに用いないエマルジョンの系などでは、より簡易な方法が望まれている。

発明の開示

本発明の目的は、揮発性の低分子量シロキサンが低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂の新規な製造方法を提供することであり、前記製造方法により得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂及び前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤を提供することである。さらには、前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法において留去される揮発性シロキサンの分離・回収方法を同時に提供することである。

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、ポリオルガノシロキサン含有樹脂スラリーを加熱ストリッピングすることにより、揮発性シロキサンを低減できることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリッピングすることにより揮発性シロキサンを低減することを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

(2) スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂が、ラテックス状態のポリオルガノシロキサン含有樹脂を凝固して得られるものである前記に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

- 5 (3) ポリオルガノシロキサン含有樹脂が、ポリオルガノシロキサン系粒子の存在下に一官能性および／または多官能性のラジカル重合性単量体を一段以上重合して得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体である前記に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

(4) 100℃以上で加熱ストリッピングする前記何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

- 10 (5) スラリーへの水蒸気供給を伴う前記何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

(6) 揮発性シロキサンを含む留出成分を冷却することにより揮発性シロキサンを分離する前記何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂組成物の製造方法。

- 15 (7) 揮発性シロキサンを含む留出成分を17℃以下に冷却することにより揮発性シロキサンを分離する前記に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

(8) 揮発性シロキサンを分離する際、固体として分離する前記に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。

- 20 (9) 前記に記載の方法により製造された揮発性シロキサンの低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂。

(10) 前記に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤。

- (11) 前記に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂と、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびエラストマーから選択される1種以上の樹脂を含む樹脂組成物、
25 に関する。

本発明は、スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリッピングすることにより揮発性シロキサンを低減することを特徴とするものである。

本発明に用いるスラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂あるいは該樹脂組成物は、例えばラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂などを塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウムなどの塩で塩析したり、または塩酸などの酸により処理する方法で凝固することにより得られ好ましい。その際
5 他の樹脂、例えばポリメタクリル酸メチル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル系樹脂、ポリスチレン系樹脂などのラテックス、あるいはスラリーなどと共に凝固することもできる。なお、ここでいうラテックスとはエマルジョンを含む概念である。

加熱ストリッピングに際してはスラリー液面からの発泡を伴う場合があり、それを防止する目的で、必要に応じて消泡剤などを添加することができる。スラリー粒子は泡の膜厚みに対してそれ自体粒子径が相対的に大きいので、泡の表面張力にむらを生じやすく、泡の生成を抑制する効果大きい。特にラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を凝固して得たスラリーは、凝固に際してラテックス中に存在する界面活性剤の活性を著しく低下させており、エマルジョンからストリッピングする場合に比べて泡立ちが小さくて済み、消泡剤を用いるとしても少量、もしくは全く用いずに済む場合があるが、消泡剤を使用する場合、その種類・量ともに制限するものではないが、例えば、高級アルコール、シリカ・シリコーンオイル・界面活性剤を含んでなるエマルジョン消泡剤組成物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック共重合体などを挙げることが
15 できる。また、泡分離器装置などの設備を用い、スチーム接触、もしくは冷却などによる消泡を行う方法も採用できる。

前記スラリーの重量平均粒子径には制限はないが、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、上限には特に制限はない。 $1\text{ }\mu\text{m}$ を下回ると樹脂がコロイド状に分散するので後に水性媒体と分離することが困難になったり、泡立ちやすくなる場合がある。また前記ス
25 ラリー形状には制約はなく、球状に限らず不定形であってかまわないが、エマルジョンの凝集によりスラリーが形成される場合は不定形であることが多い。なお、

本発明においては重量平均粒子径は体積平均粒子径をもって代用することができる。

本発明におけるポリオルガノシロキサン含有樹脂に制限はないが、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマーなどに配合した際マトリクス中に良好に分散し、
5 耐衝撃性、場合によっては難燃性などの機能性が付与できる点からはポリオルガノシロキサン含有樹脂はポリオルガノシロキサンに当該樹脂中に良好に分散させるための成分をグラフトさせたグラフト共重合体であることが好ましい。

前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、例えば、特開 2000-226420 号公報、特開 2000-834392 号公報に開示されるごとく、
10 1, 3, 5, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4) などの環状シロキサン、ジメチルジメトキシシラン、テトラプロピルオキシシラン (TPOS) などの 2 官能以上のアルコキシシランと 3-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどのグラフト交叉剤などを水性媒体・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)
15 S) などの界面活性剤・ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) などの有機酸、硫酸、塩酸などの無機酸、水酸化ナトリウムなどの塩基などの重合触媒の存在下に重合して得た、好ましくはラテックス状のポリオルガノシロキサン系粒子存在下に、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸ブチルなどの(メタ) アクリル酸エステル、スチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリロニトリルなどの
20 シアン化ビニル系化合物、(メタ) アクリルアミドなどの(メタ) アクリル酸(アルキル) アミドなどの一官能性および/またはアリル(メタ) アクリレート、ジアリルフタレートなどのアリルエステル類、ビニルベンゼンなどの多官能性のラジカル重合性単量体を一段以上重合して得られる。

前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体のエマルジョン粒子は、重量
25 平均粒子径が好ましくは 0.01 μm 以上、さらに好ましくは 0.03 μm 以上、特に好ましくは 0.05 μm 以上、好ましくは 20 μm 以下、さらに好ましくは 2 μm 以下、特に好ましくは 0.8 μm 以下である。0.01 μm を下回るものは製造が困難である場合があり、20 μm を超えるものは貯蔵安定性が悪くなる

恐れがある。前記ポリオルガノシロキサン系粒子の粒子径分布を狭くする目的で、環状シロキサンやアルコキシシランなどの重合の際にブチル（メタ）アクリレートやスチレンを用いて製造した、重量平均粒子径が好ましくは $0.06\mu\text{m}$ 以下、または重量平均分子量（Mw）が好ましくは10,000以下のシード粒子からなるラテックスを用いることができる。

また、前記一官能性及び／または多官能性のラジカル重合性単量体を重合する前に、前記ポリオルガノシロキサン系粒子を含むラテックスに硫酸ナトリウムなどの無機金属塩を添加し、ラテックス粒子を肥大させることもできる。

界面活性剤・重合触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸やそのナトリウム塩など酸処理による凝固ができないものを用いる場合には、前述のごとく塩析する方法を採用することが出来る。

本発明の方法においてポリオルガノシロキサン含有樹脂スラリーを加熱ストリッピングする際には、バッチ法・連続法のいずれの方法を採用してもかまわない。バッチ法による場合には、ストリッピング処理を行う前に前記スラリーを必要に応じて耐圧式のバッチ式蒸留装置中に導入し、またはラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂エマルジョンを前記バッチ式蒸留装置中に導入した後塩析を行って凝固する。その後内部のスラリーを加熱昇温し、好ましくは 100°C 以上、より好ましくは 120°C 以上、さらには 140°C 以上、好ましくは 180°C 以下、より好ましくは 160°C 以下、さらには 150°C 以下の温度条件に維持する。この処理温度は高いほど短時間で効果的に揮発性シロキサンを低減することができる。しかしながら、 180°C を超える場合にはポリオルガノシロキサンの分解が起こる場合がある。処理温度が 100°C を下回る場合には揮発性シロキサンが十分に低減するまでの時間が長くなり、もしくは十分な程度まで低減することができない場合がある。

内部スラリーの加熱昇温・温度維持は、装置の外部ジャケットから加熱する方法、装置内に設置する閉じた蒸気コイルで加熱する方法、水蒸気を直接スラリーに導入する方法、さらにはこれらの組み合わせにより行うことができる。水蒸気の導入を行う場合は、より高い揮発性シロキサンの気化効率が得られ好ましく、

更には適切に配置された多孔蒸気スプレーを用い、多くの小さな穴を通して供給することが好ましく、また内部のスラリー液面からかなり深い所で、好ましくはバッチ式蒸留装置の底部から、供給することが好ましい。

- 前記温度に維持している間に、揮発性シロキサンはバッチ式蒸留装置の上部から水蒸気とともに留出成分として排出される。この際、供給された液量と排出された液量とが完全に等量である必要はないが、過剰に水分が除去されないよう水分量を調整しつつ行うことが好ましい。水分量の調整はバッチ式蒸留装置中に新規な水を直接導入する方法が可能であり、また留出成分から後述の方法で回収した水をバッチ式蒸留装置内に戻すことも可能であるが、加熱と水分供給の両機能を同時に達成できることから水蒸気供給による方法が好ましく用いられる。

- 前記温度に維持し、バッチ式蒸留装置の上部から留出成分の排出を行う時間（処理時間）は特に制約はないが、処理温度によって好ましくは4時間以下、より好ましくは2時間以下、さらには1時間以下、さらに好ましくは45分以下であり、好ましくは10分以上、より好ましくは20分以上である。処理時間が短すぎると揮発性シロキサンが十分に低減せず、長すぎると生産性が低下し、またポリオルガノシロキサンの分解が起こる場合があり好ましくない。

- スラリーは静置すると樹脂成分が沈降する場合がある。その場合ストリッピングの効率が低下するばかりでなく、沈降した樹脂が融着し粗大化したり、蒸留装置内壁に融着するなどの問題を引き起こす場合がある。それを防止する目的で、バッチ式蒸留装置内部にスラリーを導入、もしくはラテックス状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を導入し凝固する段階から、加熱昇温・ストリッピング処理を経て、内部に残されたスラリーを排出するまでの間、攪拌を継続することが好ましい。

- ストリッピング処理後にバッチ式蒸留装置内部に残留するスラリーは、揮発性シロキサン含有量が低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂からなるものである。必要に応じこれを脱水・乾燥することにより、ポリオルガノシロキサン含有樹脂を粉体またはクラムとして回収することができる。

加熱ストリッピングを連続法で行う場合には、あらかじめスラリー状態としたポリオルガノシロキサン含有樹脂を連続流通装置中に通過させる。連続流通装置は管状、筒状、タンク状などのものを用いることができ、また管状のものを用いる場合には直管状、円管状、スパイラル管状など様々な形状のものを用いることができる。直管状もしくは筒状のものを用いる場合には、例えば垂直下降方向、垂直上昇方向、水平方向その他の方向に流通させることができる。樹脂による閉塞を防止する観点からは直管状、筒状、タンク状のものが好ましく、個々のスラリー粒子間の処理時間むらを減らすためには直管状、筒状のものが好ましく用いられる。またバッチ法と同様の理由で水蒸気供給を行う場合には、垂直の直管状、筒状、タンク状のものが好ましく用いられる。

連続法においても、ストリッピング処理を行う温度条件・時間はバッチ法と同様であり、必要な処理時間・スラリー処理量に応じて適切な大きさの連続流通装置を採用する。また加熱方法もバッチ法と同様の条件が適用できる。

連続法においても、揮発性シロキサンを含む留出成分は連続流通装置の上部から排出され、連続流通装置の排出部から揮発性シロキサン含有量が低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂スラリーを得ることができる。

バッチ法、連続法のいずれを用いる場合においても、処理に供するポリオルガノシロキサン含有樹脂スラリーの濃度は好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらには10重量%以上であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらには20重量%以下である。濃度が低すぎると生産性及びエネルギー効率が悪く、濃度が高すぎるとバッチ法の場合は攪拌不良により融着し、連続法の場合は閉塞などの問題が起こる場合がある。

本発明の方法により水蒸気とともに留出する揮発性シロキサンは、大気圧下で沸点を有するシロキサン化合物を含む概念である。例えば、大気圧下において350℃以下の沸点を有するシロキサン化合物を挙げることができる。用いるポリオルガノシロキサンの原料に依存するが、揮発性シロキサンの例としては、ヘキサメチルジシロキサン（MM）、オクタメチルトリシロキサン（MDM）、1, 3, 5-ヘキサメチルシクロトリシロキサン（D3）、1, 3, 5, 7-オクタ

- メチルシクロテトラシロキサン (D4)、1, 3, 5, 7, 9-デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、1, 3, 5, 7, 9, 11-ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6)、1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン (D7)、1, 3, 5, 7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンなどを挙げることができる。また、メルカプトプロピル基、メタクリロイルオキシプロピル基、ビニル基、アリル基などグラフト交叉剤由来の官能基により珪素原子上のメチル基が一部置換された化合物も例示できる。
- 10 本発明において、水蒸気とともに留出する揮発性シロキサンを回収する方法としては、気体状態のまま米国特許第5922108号明細書に示されるケイ藻土カラム、または活性炭フィルターなどに通過させ、吸着させた後、必要に応じてこれを脱着して回収することができる。他の好ましい回収方法としては、留出成分を通常知られている熱交換機などのコンデンサー等を経由して冷却することにより液化し、さらに液-液分離により軽液層として、または液体吸着フィルターを用いて回収する方法、更に好ましい方法として、排出ガスを前述と同様に冷却して液化した後さらに17℃以下に冷却し、揮発性シロキサン成分のみを固化して濾過、遠心分離、サイクロンなどの固-液分離法により回収する方法がある。
- 15 固-液分離によるこの方法によれば、水分や水溶性成分から簡易に効率よく揮発性シロキサンのみを回収することができる。17℃以下に冷却するのが好ましい理由は、揮発性シロキサン中に最も多く含まれる成分である1, 3, 5, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサンの融点が17.5℃であるからであり、より好ましくは10℃以下、さらには5℃以下に冷却するとなおいっそう固-液分離による回収が安定的に実施できる。
- 20 かくして、揮発性シロキサンを低減させたポリオルガノシロキサン含有樹脂組成物の新規な製造方法、および留出成分から揮発性シロキサン成分を効率よく回収する方法が提供される。また、本発明の方法を、特開平07-330905号公報、特開平07-278473号公報、特開平06-107796号公報など
- 25

により得られたオイル状のポリオルガノシロキサンを機械乳化したエマルジョンを用いる方法、特開2001-288269号公報、特開平11-222554号公報、米国特許第5661215号、米国特許第4600436号、特開2002-249582号公報、特開2002-284877号公報、特開2002-121284号公報などの先行技術に示される揮発性シロキサン低減方法と組み合わせる用いることができ、その場合にはより揮発性シロキサン量が低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂を得ることができ好ましい。

本発明はまた、前述のようにスラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリッピングすることにより揮発性シロキサンを低減せしめたポリオルガノシロキサン含有樹脂をも開示する。ポリオルガノシロキサン含有樹脂がポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる場合、ポリオルガノシロキサン粒子のグラフト変性前にエマルジョンなどの状態で加熱ストリッピングを行う場合に比べて、本発明の方法によればグラフト変性などの化学反応をすべて終了した後にスラリーに転換してから加熱ストリッピングを行うので、グラフト重合に際して、グラフト変成剤由来のグラフト点が熱による変質などを受けておらず、有効に利用される。例えばメルカプト基で変性したポリオルガノシロキサンを用いる場合、メルカプト基のスルフィド結合形成反応によるポリオルガノシロキサン分子間架橋など設計外の硬化反応が起こり難い。またエマルジョンを加熱ストリッピングする方法では、ポリオルガノシロキサン含有樹脂を粉体等の乾燥状態で得るために、通常、該樹脂のエマルジョンにいったん熱を加え、冷却後凝固し、再度加熱熱処理して、乾燥プロセスを経るが、本発明のスラリーを加熱ストリッピングする方法では加熱は1度だけで済む。そのため得られる樹脂に予想外の熱劣化をもたらす可能性を抑制できるばかりでなく、エネルギー的にも生産性の観点からも有利であり、さらに高温のスラリー状態で一定時間維持されるので脱水後の含水率が低減するという効果も同時に得られ、少ないエネルギーで、また短時間で乾燥を済ませることができるという利点も生じる。

本発明はまた、前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤をも開示する。例えば、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスから本発

明のポリオルガノシロキサン含有樹脂を得、これを例えば、ポリカーボネート、またはポリカーボネート／ポリエチレンテレフタレート樹脂（PC／PET）、ポリカーボネート／ポリブチレンテレフタレート樹脂（PC／PBT）、ポリカーボネート／アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン樹脂（PC／ABS）などのポリカーボネート系樹脂に配合して成形した場合には、前述の理由によりグラフト構造が良好に形成されるためポリカーボネート系樹脂中にポリオルガノシロキサン含有樹脂が良好に分散し、耐衝撃性・難燃性を良好に付与することができる。

本発明は、前記ポリオルガノシロキサン含有樹脂と熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびエラストマーから選択される１種以上の樹脂とを含む樹脂組成物をも開示し、併せてポリオルガノシロキサン含有樹脂組成物とすることができる。前述と同じ理由により良好にマトリクス樹脂中に分散するポリオルガノシロキサン含有樹脂が得られ、良好な耐衝撃性やヒートショック性などを付与したり、脆化温度を改良することができる。

前記エラストマーとは、熱可塑性エラストマーを含む概念である。

熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリアリーレン、アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン樹脂（ABS）、アクリロニトリル－アクリル酸エステル－スチレン樹脂（AAS）、塩化ビニル（PVC）、ポリスチレン（PS）、メチルメタクリレート－スチレン共重合体（MS）、アクリロニトリル－スチレン共重合体（AS）、ナイロンなど、またはこれらの混合物などが挙げられる。

熱硬化性樹脂の具体例としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリイミドなどが挙げられ、エラストマーの具体例としては、ブチルアクリレート系ゴムなどのアクリルゴム、ブタジエーン－アクリロニトリル系共重合体などのニトリルゴム、クロロプレンゴム、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、メチルメタクリレート－ブチルアクリレートブロッ

ク共重合体、スチレンーイソブチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンブロック共重合体、水添スチレンーブタジエンブロック共重合体、ポリエステルエラストマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

5 なお、本発明の樹脂組成物では必要に応じて顔料、酸化防止剤、ドリップ防止剤、フィラーなどを配合することができる。

10 かくして、本発明の新規なポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法により揮発性シロキサン含有量が少なく、環境負荷の低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂が提供可能となる。また耐衝撃性・難燃性の良好な難燃剤、または耐衝撃性やヒートショック性、脆化温度などに優れた樹脂組成物を得ることができる。

【実施例】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。以下「部」は「重量部」を表す。

15 〔固形分含有率〕

ラテックスもしくはスラリーを130℃の熱風乾燥機で2時間乾燥し、（130℃で2時間乾燥した後の残渣の重量）／（乾燥前のもとのラテックスまたはスラリー重量）として算出した。

〔重合転化率〕

20 （仕込み総量（部）×固形分含有率－（乳化剤仕込み量（部）＋無機酸及び／又は有機酸仕込み量（部）＋ラジカル重合開始剤仕込み量（部）＋還元剤（部）＋酸化還元触媒（部）））／（仕込み単量体量（部））として算出した。

〔体積平均粒子径〕

25 シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、日機装株式会社製のMICROTRAC UPA 150を用いて、光散乱法により体積平均粒子径（μm）を測定した。

〔トルエン不溶分率〕

- ラテックスにメタノールを添加することにより凝固してから一晩放置し、透明な液層を除去した。さらにメタノールを添加して一晩放置してから透明な液層を除去、その後乾燥させてポリオルガノシロキサンを固体を得た。この0.3gを室温にてトルエン100mlに40時間浸漬後、上澄みを除去しトルエンが膨潤したトルエン不溶分を得、さらにそれを乾燥させた。トルエン不溶分率は、（トルエン乾燥後の重量）／（トルエン浸漬前の重量）として求めた。

[重量平均分子量 (Mw)]

- トルエン不溶分率を得るときと同様にして、ポリオルガノシロキサンの固体を得た。この固体中のクロロホルム可溶分を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析することにより重量平均分子量 (Mw) を決定した。GPC分析においてはWaters社製GPCシステムを使用し、カラムはポリスチレンゲルカラム Shodex K-806およびK805（昭和電工（株）製）を用い、クロロホルムを溶出液とし、ポリスチレン換算で解析した。

[揮発性シロキサン含有率]

- ガスクロマトグラフ (GC) 解析により求めた。ラテックス、樹脂スラリー、もしくは粉体にメチルエチルケトンに添加して抽出を行い、内部標準としてオクタメチルトリシロキサンを添加した。カラム: Silicone DC-550, 20wt%クロモソルブ WNAW#60-80を充填した3mmφ×3mを使用し、ガスクロマトグラフGC-14B（（株）島津製作所製）で実施した。オクタメチルテトラシクロシロキサン (D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6) 量を分析して求め、樹脂固形分に対するそれら総重量の割合を揮発性シロキサン含有率とした。

[含水率]

- 樹脂の含水率は樹脂を130℃で2時間乾燥し、（乾燥した後の樹脂重量）／（乾燥前の樹脂重量）として求めた。

[耐衝撃性]

ASTM D-256に準じて、ノッチつき1／8インチバーを用いて-10℃でのアイゾット試験により評価した。

[難燃性]

UL 94 V試験により評価した。評価には1/20インチ(1.2mm)厚の試験片を用いた。

(製造例1) シードポリマー(SD-1)の製造

- 5 攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、水400重量部および10%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ水溶液を12重量部(固形分)を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行った。その後ブチルアクリレート10重量部、t-ドデシルメルカプタン3重量部を加えた。30分後、パラメンタンヒドロパーオキシド
- 10 0.01重量部(固形分)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.3重量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)0.01重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部を添加し、1時間攪拌した。ブチルアクリレート90重量部、t-ドデシルメルカプタン27重量部、および、パラメンタンヒドロパーオキシド0.09重量部(固形分)の混合液を3時間かけて連続追加した。その後、2時間の後重合を行い、粒子径が0.03 μ m、重合
- 15 転化率が90%(t-ドデシルメルカプタンを原料成分とみなした)のシードポリマー(SD-1)を含むラテックスを得た。

(製造例2、3) ポリオルガノシロキサン粒子(S-1、2)の製造

- 表1に示す組成でホモミキサーにより7500rpmで5分間攪拌してシロキ
- 20 サンエマルジョンを調製した。別途、表1に示した量の固形分に相当するシードポリマー(SD-1)ラテックスを攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに仕込んだ。このフラスコに先のエマルジョンを一括して添加した。窒素気流下系を攪拌しながら、次に10%ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)水溶液1重量部(固形分)を添加し、その後80℃
- 25 に昇温した。80℃到達後15時間反応させ、25℃に冷却して20時間放置後、系のpHを3%水酸化ナトリウム水溶液で6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサン粒子(S-1、2)を含むラテックスを得た。重合転化率、ポリ

オルガノシロキサン粒子のラテックスの体積平均粒子径およびトルエン不溶分率、重量平均分子量（Mw）、揮発性シロキサン含有率を測定した結果を表1に示す。

【表1】

製造例				2	3	4	5	
ポリオルガノシロキサン粒子				S-1	S-2	S-3	S-4	
	シードポリマー	SD-1	部	-	2	-	2	
	シロキサン エマルジョン	イオン交換水	部	300	300	300	300	
		SDBS	部	0.5	0.5	0.5	0.5	
		D4	部	96	94	96	94	
		DSMA	部	4	-	4	-	
		MPrDMS	部	-	4	-	4	
	重合触媒	DBSA	部	1	1	1	1	
	エマルジョン ストリッピング	温度	℃	-	-	140～150	140～150	
		処理時間	時間	-	-	0.5	0.5	
重合転化率				85%	86%	85%	86%	
体積平均粒子径				μm	0.18	0.23	0.18	0.23
トルエン不溶分率				0%	0%	0%	7%	
重量平均分子量(Mw)				×10 ⁻³	160	170	87	103
揮発性シロキサン含有率				16%	15%	3.9%	4.2%	

SDBS: ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

DBSA: ドデシルベンゼンスルホン酸

D4: 1,3,5,7-オクタメチルシクロテトラシロキサン

DSMA: 3-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン

MPrDMS: 3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン

5 (製造例4、5) ポリオルガノシロキサン粒子（S-3、4）の製造

- ポリオルガノシロキサン粒子（S-1、2）を含むラテックス1kgを加熱ジャケット、攪拌機、凝縮された液体を捕集できる容器を取り付けた還流冷却器、底部に配した蒸気吹込口、圧力計、温度計を備えた耐圧容器に仕込み、消泡剤としてエチレンオキサイド含有率22%のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体（日本油脂（株）製、商品名：プロノン102）を前記ラテックスの固形分100重量部に0.05重量部添加した。水蒸気供給を3k
- 10

- g/時で行い、140℃に到達後にストリッピングを開始した。内液温を140～150℃で維持するように留出ガスの排出量を制御しながら、30分間ストリッピングを行い、ポリオルガノシロキサン粒子（S-3、4）を含むラテックスを得た。重合転化率、ポリオルガノシロキサン粒子のラテックスの体積平均粒子径およびトルエン不溶分率、重量平均分子量（Mw）、揮発性シロキサン含有率を測定した結果を表1（部は重量部を表す）に示す。

（製造例6、7） ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（SG-1、2）の製造

- 10 攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水240重量部（ポリオルガノシロキサン粒子を含むラテックスからの持ち込み分を含む）、および製造例2、3で得たポリオルガノシロキサン粒子（S-1、2）のラテックスを表2に示す量（ただし、表2は固形分相当）仕込み、系を攪拌しながら窒素気流下に表2に示す温度まで昇温した。表2に示す
- 15 温度到達の1時間後に、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFS）0.2重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム（EDTA）0.01重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部を添加したのち、表2に示す組成のグラフト単量体の混合物（MG-1）を一括で追加し、表2に示す温度で1時間攪拌を続けた。その後、表2に示す組成のグラフト単量体の混合物（MG-2）を1
- 20 時間かけて滴下追加し、追加終了後、さらに2時間攪拌を続けることによってポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（SG-1、2）のラテックスを得た。グラフト単量体（1段目、2段目合計）すべての重合転化率、ラテックスの体積平均粒子径、揮発性シロキサン含有率を測定した結果を表2（部は重量部を表す）に示す。

【表2】

製造例				6	7	8	9	10	11
ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体				SG-1	SG-2	SG'-1	SG'-2	SG'-3	SG'-4
ポリオルガノシロキサン粒子	S-1	部		80	-	-	-	80	-
	S-2	部		-	80	-	-	-	80
	S-3	部		-	-	80	-	-	-
	S-4	部		-	-	-	80	-	-
重合温度			°C	45	60	45	60	45	60
グラフト単量体 1 段目 (MG-1)	AIMA	部		-	4	-	4	-	4
	TBPIPC	部		-	0.1	-	0.1	-	0.1
グラフト単量体 2 段目 (MG-2)	MMA	部		20	16	20	16	20	16
	TBPIPC	部		-	0.2	-	0.2	-	0.2
	CHP	部		0.05	-	0.05	-	0.05	-
エマルジョン ストリッピング	温度	°C		-	-	-	-	140~ 150	140~ 150
	処理時間	時間		-	-	-	-	0.5	0.5
重合転化率(グラフト単量体のみ)				99%	100%	100%	100%	99%	100%
体積平均粒子径			μm	0.19	0.23	0.19	0.23	0.19	0.23
揮発性シロキサン含有率				14%	12%	4.3%	3.2%	4.1%	3.5%

AIMA: アリルメタクリレート

MMA: メチルメタクリレート

TBPIPC: t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート

CHP: クメンハイドロパーオキシド

(製造例 8、9) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG'-1、2) の製造

ポリオルガノシロキサン粒子 (S-1、2) を含むラテックスのかわりにポリ
5 オルガノシロキサン粒子 (S-3、4) を含むラテックスを用いた以外は製造例
6、7 と同様とし、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG'-1

2) を得た。グラフト単量体すべての重合転化率、ラテックスの体積平均粒子径、揮発性シロキサン含有率を測定した結果を表 2 に示す。

(製造例 10、11) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG' - 3、4) の製造

- 5 製造例 6、7 で得たのと同じラテックス 1 kg を加熱ジャケット、攪拌機、凝縮された液体を捕集できる容器を取り付けた還流冷却器、底部に配した蒸気吹込口、圧力計、温度計を備えた耐圧容器に仕込み、消泡剤としてエチレンオキサイド含有率 22% のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体 (日本油脂 (株) 製、商品名: プロノン 102) を前記ラテックスの固形分 100 重量部に 0.05 重量部添加した。水蒸気供給を 3 kg/時で行い、140℃に到達後にストリッピングを開始した。内液温を 140~150℃で維持するように留出ガスの排出量を制御しながら、30 分間ストリッピングを行い、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG' - 3、4) を含むラテックスを得た。結果を表 2 に示す。

- 15 (実施例 1、2) ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG - 1、2) のスラリーストリッピング

- 製造例 6、7 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG - 1、2) のラテックスを水で希釈し、固形分含有率が 15% となるように調整した後に、2.5% 塩化カルシウム水溶液 4 重量部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。このスラリーをさらに水で希釈して固形分含有率が 10 重量% となるように調整した。このスラリー 1 kg を、加熱ジャケット、攪拌機、凝縮された液体を捕集できる容器を取り付けた還流冷却器、底部に配した蒸気吹込口、圧力計、温度計を備えた耐圧容器に仕込み、攪拌しながら水蒸気を 3 kg/時で供給した。

- 25 内液温が 145℃到達後にストリッピングを開始した。内液温を 140~150℃で維持するように留出ガスの排出量を制御しながら、30 分間ストリッピングを行ったのち、内部に残されたスラリーを排出した。その後にスラリーを脱水し、脱水ケーキを得た。ストリッピング中、留出した揮発性シロキサンを水蒸気

とともに還流冷却器で凝縮して捕集する間、捕集容器を5℃に冷却した。ストリップング終了後、捕集容器内の液温が10℃以下になったのを確認してから濾過し、揮発性シロキサンを回収した。脱水スラリーに含まれる揮発性シロキサンの含有率、脱水ケーキの含水率、回収した揮発性シロキサン量（スラリー中の固形分に対する割合）を表3に示した。

- 次いで、脱水ケーキを乾燥し、得られた粉体3重量部を、ポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業株式会社製、商品名：ポリフロンFA-500）0.4部とともにポリカーボネート樹脂（出光石油化学株式会社製、商品名：タフロンFN1700A）100重量部に対して配合した。得られた配合物を2軸押出機（日本製鋼株式会社製 TEX44SS）で270℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度300℃に設定した株式会社ファナック（FANUC）製のFAS100B射出成形機で1/8インチのアイゾット試験片および1/20インチ難燃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。結果を表3に示した。

15

【表3】

実施例			1	2	3	4	5	6
ポリオルガノシロキサン含有樹脂			SG-1	SG-2	SG-2	SG-2	SG-2	SG-2
ストリップング条件	温度	℃	140～150	140～150	140～150	110～120	110～120	140～150
	処理時間	時間	0.5	0.5	1	0.5	1	0.5
	内圧	Mpa	0.26～0.36	0.26～0.36	0.26～0.36	0.10～0.11	0.10～0.11	0.26～0.36
揮発性シロキサン含有率			5.0%	4.8%	5.1%	9.1%	7.5%	5.2%
脱水ケーキの含水率			41%	39%	35%	50%	47%	42%
回収シロキサン量			7.7%	6.0%	5.8%	2.6%	3.9%	3.9%
難燃性 (1/20 inch)	総燃焼時間	秒	49	44	48	39	42	45
	ドリップ	回	0	0	0	0	0	0
耐衝撃性 (アイゾット強度)	-10℃	kJ/m ²	29	31	28	33	31	29

(実施例 3 ～ 5)

スラリーストリッピング処理の温度と処理時間を表 3 に示したとおりとした以外には、実施例 2 同様とした。結果を表 3 に示した。

(実施例 6)

- 5 ストリッピング中、留出した揮発性シロキサンを水蒸気とともに還流冷却器で凝縮して捕集する間、捕集容器を 25℃に冷却したこと、ストリッピング終了後捕集容器内の液体を同温度で一晩静置してから上澄みの油分を回収した以外には、実施例 2 同様とした。結果を表 3 に示した。

(参考例 1、2)

- 10 製造例 6、7 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG-1、2) のラテックスを水で希釈し、固形分含有率が 15% となるように調整した後に、2.5% 塩化カルシウム水溶液 4 重量部 (固形分) を添加して、凝固スラリーを得た。このスラリーをさらに水で希釈して固形分含有率が 10% となるように調整した。このスラリーを、ステンレスポット中で攪拌しながら 95℃まで加熱し、30 分間 95℃で加熱を継続した。その後脱水を行い、脱水ケーキを得た。
- 15 脱水スラリーに含まれる揮発性シロキサンの含有率、脱水ケーキの含水率を表 4 に示した。なお、揮発性シロキサンの回収はできなかった。

得られた脱水ケーキは乾燥し、実施例 1 と同様にしてポリカーボネート樹脂に配合して成形を行い、同様の評価を行った。結果を表 4 に示した。

- 20 (参考例 3、4)

製造例 6、7 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG-1、2) のラテックスのかわりに製造例 8、9 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG'-1、2) を用いた以外は、参考例 1、2 と同様とした。結果を表 4 に示した。

- 25 (参考例 5、6)

製造例 6、7 で得たポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (SG-1、2) のラテックスのかわりに製造例 10、11 で得たポリオルガノシロキサン含

有グラフト共重合体（SG' - 3、4）を用いた以外は、参考例 1、2 と同様とした。結果を表 4 に示した。

【表4】

			参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	参考例 5	参考例 6
ポリオルガノシロキサン含有樹脂			SG-1	SG-2	SG'-1	SG'-2	SG'-3	SG'-4
熱処理条件	温度	℃	95	95	95	95	95	95
	処理時間	時間	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	内圧	Mpa	-	-	-	-	-	-
揮発性シロキサン含有率			11%	10%	2.0%	2.0%	2.6%	3.3%
脱水ケーキの含水率			61%	58%	60%	64%	66%	59%
回収シロキサン量			-	-	9.1%	9.3%	8.3%	7.9%
難燃性(1/20inch)	総燃焼時間	秒	46	42	77	108	53	56
	ドリッ プ	回	0	0	0	3	1	0
耐衝撃性（アイゾ ット強度）	-10℃	kJ/m ²	30	33	25	18	32	28

- 5 なお、表中において、SDBSはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、D
BSAはドデシルベンゼンスルホン酸、D4は1，3，5，7-オクタメチルシ
クロテトラシロキサン、DSMAはメタクリロイルオキシプロピルジメトキシメ
チルシラン、MP r DMSはメルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、MM
Aはメチルメタクリレート、A l MAはアリルメタクリレート、T B P I P Cは
10 t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、CHPはクメンハイドロパー
オキサイドを表す。

- 15 以上の結果から、本発明の製造方法により得たポリオルガノシロキサン含有樹
脂の脱水ケーキに含まれる揮発性シロキサンは低減されていることが分かる。ま
た、脱水ケーキの含水率が低下していることも示された。すなわちこれは、後の
乾燥工程において揮発性シロキサンの揮散と、乾燥負荷が低減されることを意味
する。さらに本発明の留出成分からの揮発性シロキサンの分離方法により、良好

- に揮発性シロキサンが回収できることが分かる。また本発明の製造方法により得たポリオルガノシロキサン含有樹脂を配合したポリカーボネート樹脂は、上記の特徴と同時に、ラテックス状態においてストリッピングを行った場合の樹脂（参考例 3～6）と比べて、難燃性や場合により強度が大幅に優れ、ストリッピング
- 5 を行わない場合の樹脂（参考例 1、2）と同等の優れた難燃性と耐衝撃性のバランスを有することが示された。

産業上の利用可能性

- ポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造において、揮発性シロキサンを低減し、回収するための新規な方法が提供される。本発明の方法によれば、ポリオルガノ
- 10 シロキサン含有樹脂を最終的に粉体として回収する際必要な熱エネルギーと言った乾燥負荷が小さく、さらに排気ガス中の揮発性シロキサンによる環境負荷などが抑制される。同時に、得られるポリオルガノシロキサン含有樹脂は製造時における熱劣化が抑制されているため予想外の品質低下が起こりにくく、例えばポリ
- 15 カーボネート樹脂に配合した場合には、良好な難燃性と耐衝撃性をバランス良く得ることができる。

請求の範囲

1. スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂を加熱ストリッピングすることにより揮発性シロキサンを低減することを特徴とするポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
- 5 2. スラリー状のポリオルガノシロキサン含有樹脂が、ラテックス状態のポリオルガノシロキサン含有樹脂を凝固して得られるものである請求項1に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
3. ポリオルガノシロキサン含有樹脂が、ポリオルガノシロキサン系粒子の存在
- 10 下に一官能性および／または多官能性のラジカル重合性単量体を一段以上重合して得られるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体である請求項1または2に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
4. 100℃以上で加熱ストリッピングする請求項1～3何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
- 15 5. スラリーへの水蒸気供給を伴う請求項1～4何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
6. 揮発性シロキサンを含む留出成分を冷却することにより揮発性シロキサンを分離する請求項1～5何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
- 20 7. 揮発性シロキサンを含む留出成分を17℃以下に冷却することにより揮発性シロキサンを分離する請求項6に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
8. 揮発性シロキサンを分離する際、固体として分離する請求項7に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂の製造方法。
- 25 9. 請求項1～5何れかに記載の方法により製造された揮発性シロキサンの低減されたポリオルガノシロキサン含有樹脂。
10. 請求項9に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂を含む難燃剤。

1 1. 請求項 9 に記載のポリオルガノシロキサン含有樹脂と、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂およびエラストマーから選択される 1 種以上の樹脂を含む樹脂組成物。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F283/12, C08G77/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F283/12, C08G77/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-284877 A (Dow Corning Corp.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text & EP 1231235 A1 & AU 8553601 A & CN 1370792 A & US 2003-0059393 A1	1-11
A	JP 2002-249582 A (Dow Corning Corp.), 06 September, 2002 (06.09.02), Full text & EP 1231234 A1 & AU 8553301 A & CN 1370791 A & US 2003-0108721 A	1-11
A	JP 2000-256464 A (General Electric Co.), 19 September, 2000 (19.09.00), Full text & GB 2345292 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June, 2004 (29.06.04)

Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005345

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-103857 A (Dow Corning Corp.), 11 April, 2000 (11.04.00), Full text & GB 9818539 A & EP 982346 A1 & CN 1259536 A	1-11
A	JP 9-95536 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 08 April, 1997 (08.04.97), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2002-201243 A (JSR Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2000-17029 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Full text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F283/12, C08G77/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F283/12, C08G77/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-284877 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2002. 10. 03, 全文献 & EP 1231235 A1 & AU 8553601 A & CN 1370792 A & US 2003-0059393 A1	1-11
A	JP 2002-249582 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2002. 09. 06, 全文献 & EP 1231234 A1 & AU 8553301 A & CN 1370791 A & US 2003-0108721 A1	1-11
A	JP 2000-256464 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2000. 09. 19, 全文献 & GB 2345292 A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 06. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-103857 A (ダウ コーニング コーポレーション) 2000. 04. 11, 全文献 & GB 9818539 A & EP 982346 A1 & CN 1259536 A	1-11
A	JP 9-95536 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 199 7. 04. 08, 全文献 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2002-201243 A (ジェイエスアール株式会社) 2002. 07. 19, 全文 献 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-17029 A (三菱レイヨン株式会社) 2000. 01. 18, 全文献 (フ ァミリーなし)	1-11